






**Novel aryl ester compound, its production process, epoxy resin composition using said compound, and copper-clad laminate using the epoxy resin composition**

**Patent number:** CN1125218  
**Publication date:** 1996-06-26  
**Inventor:** UEDA YUICHI (JP); ENDO YASUHIRO (JP); SHIBATA MITSUHIRO (JP)  
**Applicant:** SUMITOMO CHEMICAL CO (JP)  
**Classification:**  
- **international:** C07C69/017; C07D311/60; C08G59/06; C08G59/22; C08G59/38; C08G59/42; H01L23/498; H05K1/03; C07C69/00; C07D311/00; C08G59/00; H01L23/48; H05K1/03; (IPC1-7): C07C69/017; C08L63/00  
- **europaean:** C07C69/017; C07D311/60; C08G59/06C; C08G59/22B; C08G59/38; C08G59/42G; C08G59/42K; H01L23/498M8  
**Application number:** CN19950116988 19950829  
**Priority number(s):** JP19940205175 19940830; JP19950016183 19950202; JP19940231182 19940927; JP19950012437 19950130

**Also published as:**

 EP0699670 (A2)  
 US5726257 (A1)  
 EP0699670 (A3)  
 EP0699670 (B1)  
 CN1155655C (C)

**Report a data error here**

Abstract not available for CN1125218

Abstract of corresponding document: **EP0699670**

An aryl ester compound composed of a polyhydric phenol in which at least one OH group has been esterified with an organic acid or its derivatives having 1 to 20 carbon atoms, said polyhydric phenol being the condensation product of a phenolic compound represented by the general formula: <CHEM> with a carbonyl compound represented by the general formula: <CHEM> which aryl ester compound can give, when used as a curing agent for an epoxy resin, a cured product having a low dielectric constant and a low dielectric loss tangent; an epoxy resin composition comprising as the essential components an epoxy resin, said aryl ester compound and a cure accelerator; and a copper-clad laminate using the epoxy resin composition. The copper-clad laminate has a low dielectric constant and a low dielectric loss tangent and is excellent in adhesiveness as compared with conventional ones, and hence, is suitable for multilayer printed wiring board for high speed operation, especially at high-frequency region.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95116988.2

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C07C 69/017

[43]公开日 1996年6月26日

[22]申请日 95.8.29

[30]优先权

[32]94.8.30 [33]JP[31]205175/94

[32]94.9.27 [33]JP[31]231182/94

[32]95.1.30 [33]JP[31]012437/95

[32]95.2.2 [33]JP[31]016183/95

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 上田阳一 远藤康博

柴田充弘 山崎香

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 陈季壮

C08L 63/00

权利要求书 6 页 说明书 40 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新的芳酯化合物及其制法,用该化合物的  
环氧树脂组合物及其覆铜层合体

[57]摘要

本发明涉及一种芳基酯化合物,它主要用作环氧树脂的固化剂且可得到具有低的介电常数和低的介质损耗角正切的固化产物;一种使用该化合物的环氧树脂组合物;以及用该环氧树脂组合物制得的层合体。

酞改性的聚乙烯等等。

在本发明中,根据用途的不同,环氧树脂组合物中可加入已知添加剂,如阻燃剂、表面处理剂等等。

阻燃剂包括三氧化锑,氢氧化铝,红磷等等;表面处理剂包括硅烷偶合剂。

可按照已知方法制备本发明的覆铜层合体。也就是说,将基体用上述环氧树脂组合物或用通过将上述环氧树脂组合物溶入有机溶剂制得的树脂漆浸渍,浸渍的基材进行热处理制成半固化片,铜箔置于该半固化片上并将所得组件热成型,由此制成覆铜层合体。

所用的有机溶剂有丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、甲苯、二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺、二恶烷、四氢呋喃等等;这些溶剂可单独使用,也可以两种或多种混合物形式使用。

用环氧树脂组合物或环氧树脂组合物清漆浸渍的基体包括机织织物,无纺织物和由有机或无机纤维构成的垫层,例如玻璃纤维、聚酰胺纤维等;纸;等等,它们可单独使用,也可混合使用。

为获得半固化片而进行热处理的条件可根据溶剂所用的催化剂和不同添加剂的种类和用量而变化;不过,最好在  $80^{\circ}\text{C}$ — $22^{\circ}\text{C}$  热处理 3—30 分钟。

例如,通过在  $150^{\circ}\text{C}$ — $300^{\circ}\text{C}$ 、 $10$ — $100\text{kg}/\text{cm}^2$  模塑压力下热压模塑 20—300 分钟进行热成型。

以下给出本发明的实施例;但本发明不受这些实施例的限制。在这些实施例中,环氧当量定义为每个环氧基的环氧树脂分子量,*OH* 当量定义为每个 *OH* 基的多元酚化合物的分子量。

#### 合成例 1

本合成例涉及一种生产 2—叔丁基—5—甲基苯酚酚醛清漆的缩水甘油醚,它是用于本发明环氧树脂组合物的环氧树脂的起始物。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液管的 5 升四颈圆底烧瓶中放入 2231.0g(13.58 OHmol eq.) 2—叔丁基—5—甲基苯酚、12.9g(0.068mol) 对甲苯磺酸和 223.2g 去离子水,且将温度升到 100℃,之后,往里滴加 218.4g(2.715mol) 37% 甲醛水溶液,历时 2 小时。之后,将所得混合物于 100℃ 保温 2 小时以使反应进行。然后,反应混合物冷却到 80℃,并用 27.7g(0.069mol) 10% NaOH 水溶液中和。所得有机层用 700g 去离子水洗两遍。洗涤后减压浓缩有机层(180℃/10mmHg/1 小时),得到 857.2g 树脂产物。所得树脂产物的 OH 当量为 176.0g/eq。

在一个配有温度计、搅拌装置和连接分离管的冷凝器的 2 升四颈圆底烧瓶中放入 246.4g(1.4 OH mol/eq.) 由此得到的树脂产物、906.5g(9.8mol) 表氯醇、453.3g 二甲亚砷和 14.0g 去离子水,之后,于 49℃、42 托,用 5 分钟的时间往里滴加 108.31g(1.316mol) 48.6% NaOH 水溶液。在此期间,共沸蒸馏的表氯醇和水冷却液化,同时温度保持在 49℃ 以使反应进行,同时将有机层送到反应系统中。

反应完毕,减压浓缩除去未反应的表氯醇,含作为付产物产生的盐的环氧化产物和二甲亚砷溶于甲基异丁酮,之后用热水洗涤除去盐和二甲亚砷。减压除去溶剂,得到 304.9g 环氧树脂。

由此得到的环氧树脂的环氧当量为 256g/eq。红外吸收光谱测定结果证实,于 3,200—3,600 $\text{cm}^{-1}$  处酚 OH 吸收消失,于 1,240 和 910 $\text{cm}^{-1}$  证实环氧化物吸收。

## 合成例 2

本合成例涉及通过在由合成例 1 得到的环氧树脂、四溴双酚 A 和四溴双酚 A 的二环氧甘油醚之间进行加聚反应制备环氧端基的树脂的方法。

在一个配有温度计、冷凝器和搅拌装置的 300ml 四颈圆底烧瓶中放入 62.0g 合成例 1 中获得的环氧树脂、25.3g 四溴双酚 A 的二环氧甘油醚(Sumi-<sup>®</sup>epoxy ESB-400T, Sumitomo Chemical Co., Ltd, 环氧当量: 403g/eq) 和 12.7g 四溴双酚 A 并于 110℃ 加热熔融。之后, 将 40mg 三苯膦( $4 \times 10^{-4}$ wt. %, 基于树脂) 的 2.25g 甲乙酮溶液加到熔融混合物中, 并将所得混合物于 110℃ 保温 4 小时, 以在环氧基和酚 OH 基之间进行加聚反应。反应之后, 将反应系统冷却到 90℃, 往里滴加 22.75g 甲乙酮, 得到 123.9g 树脂固体含量为 80.62wt. % 的树脂溶液。所得树脂的环氧当量为 399.0g/eq。

## 合成例 3

本合成例涉及通过在由合成例 1 得到的环氧树脂、四溴双酚 A 和四溴双酚 A 的二环氧甘油醚之间进行加聚反应制备环氧端基的树脂的方法。

在一个配有温度计、冷凝器和搅拌装置的 300ml 四颈圆底烧瓶中放入 47.4g 合成例 1 中获得的环氧树脂、42.7g 四溴双酚 A 的二环氧甘油醚(Sumiepoxy ESB-400, Sumitomo Chemical Co., Ltd, 环氧当量: 403g/eq) 和 9.9g 四溴双酚 A 并于 110℃ 加热熔融。之后, 将 40mg 三苯膦( $4 \times 10^{-4}$ wt. %, 基于树脂) 的 2.25g 甲乙酮溶液加到熔融混合物中, 并将所得混合物于 110℃ 保温 4 小时, 以在环氧基和酚 OH 基之间进行加聚反应。反应之后, 将反应系统冷却到 90℃,

往里滴加 22.75g 甲乙酮,得到 123.7g 树脂固体含量为 80.5wt. % 的树脂溶液。所得树脂的环氧当量为 385.0g/eq。

#### 合成例 4

本合成例涉及生产 2,4,4-三甲基-2-(2,4-二羟基苯基)-7-羟基苯并二氢吡喃(CAS No. 26505-28-2)的方法,它是用于本发明芳基酯的起始多元酚。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液漏斗的 5 升四颈圆底烧瓶中放入 1,000.0g(9.1mol)间苯二酚、6.9g(0.036mol)对甲苯磺酸、330.0g 甲醇和 176.0g(3.0mol)丙酮,并将温度提高到 65℃。混合物于 65℃保持 9 小时后,往混合物中加 750g 去离子水,并将所得混合物于 40℃保温 3 小时。之后,通过过滤收集析出的晶体并用去离子水洗涤。得到的粗晶体溶于甲醇,然后将去离子水滴加到溶液中进行重结晶。通过过滤收集所得晶体并减压干燥。产量 265g。<sup>1</sup>H-NMR 和 IR 证实,所得晶体是目的化合物。

#### 合成例 5

本合成例涉及生产 4-[1',2',3',4',4'a,9'a-六氢-6'-羟基螺(环己烷-1,9'-占吨)-4'a-基]间苯二酚(CAS No. 138446-23-8)的方法,它是由通式(3)表示的化合物,其中  $n$  为 1,  $p$  是氢原子,  $R_1$  和  $R_2$  为五亚甲基链,其与  $R_1$  和  $R_2$  所连的碳原子一起构成 6-元环,  $R_4$  和  $R_5$  是四亚甲基链,其与  $R_4$  和  $R_5$  所连的碳原子一起形成 6-元环,  $R_3$  是氢原子,各  $Z$  是氢原子。

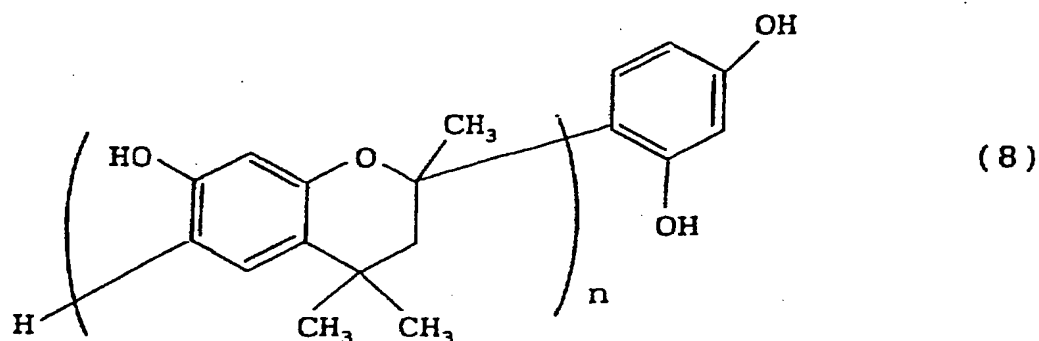
在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液漏斗的 5 升四颈圆底烧瓶中放入 880.0g(8.0mol)间苯二酚、73.5g(0.39mol)对甲苯磺酸、1,200.0g 甲醇和 495.0g(5.0mol)环己酮,并将温度提高到

60℃。混合物于 60℃ 保持 20 小时后，往混合物中加 800g 去离子水，并将所得混合物于 40℃ 保温 3 小时。之后，通过过滤收集析出的晶体并用去离子水洗涤。得到的粗晶体溶于甲醇，然后将去离子水滴加到溶液中进行重结晶。通过过滤收集所得晶体并减压干燥。产量 339g。<sup>1</sup>H-NMR 和 IR 证实，所得晶体是目的化合物。

### 合成例 6

本合成例涉及生产间苯二酚与丙酮的缩合产物的方法，它是用于本发明芳基酯化合物的起始物。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液漏斗的 2 升四颈圆底烧瓶中放入 220.2g (2.0mol) 间苯二酚、200.0g 甲苯和 232.3g (4.0mol) 丙酮，并升温到 30℃。将 76.1g (0.4mol) 对甲苯磺酸的 100g 水溶液加到所得混合物中并升温到 50℃，之后，混合物在此温度保温 40 小时。中和后，反应混合物用甲基异丁酮稀释，用水洗涤，之后减压蒸除溶剂，得到 344g 树脂产物。<sup>1</sup>H-NMR, IR 和 GPC 证实，产物是由结构式(8)表示的化合物作为主成分的混合物：



### 合成例 7

本合成例涉及生产酚醛清漆型聚酚化合物的方法，它是用作由通式(5)表示的芳基酯化合物的起始物，其中  $T_2$  是环己基  $h$  是 1,  $T_3$  是氢原子。

在一个配有温度计、搅拌装置和冷凝器的 0.5 升四颈圆烧瓶中放入 317.4g (1.8mol) 环己酚(o-和 p-异构体的混合物)和 300.0g 甲苯, 温度升到 80℃。加 20.6g (0.108mol) 对甲苯磺酸之后, 109.5g (1.35mol) 37% 甲醛水溶液通过滴液管滴加到混合物中, 历时 3 小时。温度升到 90℃, 在此温度混合物保持 9 小时。反应后, 静置反应混合物, 除去形成的水层, 剩下的有机层用 500g 去离子水洗 6 遍。减压浓缩洗过的有机层(170℃/5mmHg/0.5 小时), 得到 305.4g 树脂产物。所得树脂产物的 OH 当量为 185.9g/eq。

### 合成例 8

本合成例涉及生产酚醛清漆型聚酚化合物的方法，它是用作由通式(5)表示的芳基酯化合物的起始物，其中  $T_2$  是叔辛基  $h$  是 1,  $T_3$  是氢原子。

在一个配有温度计、搅拌装置和冷凝器的 0.5 升四颈圆烧瓶中放入 165.0g (1.8mol) 4-叔辛基苯酚和 120.0g 甲苯, 温度升到 80℃。加 2.85g (0.015mol) 对甲苯磺酸和 12.0 去离子水之后, 48.7g (0.60mol) 37% 甲醛水溶液通过滴液管滴加到混合物中, 历时 2 小时。所得混合物回流加热 2 小时。反应后, 反应混合物用 120.0g 甲苯稀释, 用 6.0g 10% NaOH 水溶液中和, 之后用 200g 去离子水洗 2 遍。减压浓缩洗过的有机层(170℃/5mmHg/0.5 小时), 得到 136.2g 树脂产物。所得树脂产物的 OH 当量为 216.0g/eq。



### 合成例 9

本合成例涉及生产由通式(5)表示的化合物的方法,其中  $T_1$  是乙酰基或氢原子,  $T_2$  是环己基,  $h$  是 1,  $T_3$  是氢原子。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液管的 0.5 升四颈圆烧瓶中放入 94.0g(0.5 OH mol eq.) 合成例 7 得到的产物、115.0g 甲基异丁酮和 0.47g 吡啶,然后升温到 70℃,之后往里滴加 51g(0.5mol) 乙酐,历时 1.5 小时。之后,升温到 90℃,在此温度,混合物保温 4 小时以使反应进行。反应混合物用 345g 甲基异丁酮稀释,用 5% 碳酸氢钠水溶液中和,然后洗涤,之后,再用 200g 去离子水进一步洗两次。水洗之后,减压浓缩有机层(150℃/5mm Hg/1 小时),得到 108.1g 树脂产物。 $T_1$  部分的平均酯化百分数按  $^1\text{H-NMR}$  测定为 54.9%。

### 合成例 10

本合成例涉及生产由通式(5)表示的化合物的方法,其中  $T_1$  是乙酰基或氢原子,  $T_2$  是环己基,  $h$  是 1,  $T_3$  是氢原子。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液管的 0.5 升四颈圆烧瓶中放入 109g(0.5 OH mol eq.) 合成例 8 得到的产物、130.0g 甲基异丁酮和 0.55g 吡啶,然后升温到 70℃。之后往里滴加 51g(0.5mol) 乙酐,历时 1.5 小时。之后,升温到 90℃,在此温度,混合物保温 2 小时以使反应进行。反应混合物用 173g 甲基异丁酮稀释,用 5% 碳酸氢钠水溶液中和,然后洗涤,之后,再用 200g 去离子水进一步洗两次。水洗之后,减压浓缩有机层(140℃/5mm Hg/1 小时),得到 122.7g 树脂产物。 $T_1$  部分的平均酯化百分数按  $^1\text{H-NMR}$  测定为 70.1%。

### 合成例 11

本合成例涉及生产由通式(5)表示的化合物的方法,其中  $T_1$  是乙酰基或氢原子,  $T_2$  是甲基,  $h$  是 1,  $T_3$  是氢原子。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液管的 0.5 升四颈圆烧瓶中放入 96.0g(0.8 OH mol eq.)  $\alpha$ -甲酚酚醛清漆、129.6g 甲基异丁酮和 0.48g 吡啶,然后升温到 70℃。之后往里滴加 81.6g(0.5mol)乙酐,历时 1.5 小时。所得混合物于 70℃保温 2 小时以使反应进行。反应混合物用 172.8g 甲基异丁酮稀释,用 5%碳酸氢钠水溶液中和,然后洗涤,之后,再用 200g 去离子水进一步洗两次。水洗之后,减压浓缩有机层(150℃/5mm Hg/1 小时),得到 119.0g 树脂产物。 $T_1$  部分的平均酯化百分数按  $^1\text{H-NMR}$  测定为 74.4%。

### 合成例 12

本合成例涉及生产由通式(5)表示的化合物的方法,其中  $T_1$  是乙酰基或氢原子,  $T_2$  是氢原子,  $h$  是 1,  $T_3$  是氢原子。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液管的 0.5 升四颈圆烧瓶中放入 108.0g(0.9 OH mol eq.) 苯酚酚醛清漆、135.0g 甲基异丁酮和 0.49g 吡啶,然后升温到 70℃。之后往里滴加 96.9g(0.95mol)乙酐,历时 2 小时。所得混合物于 70℃保温 2 小时以使反应进行。反应混合物用 180.0g 甲基异丁酮稀释,用 5%碳酸氢钠水溶液中和,然后洗涤,之后,再用 200g 去离子水进一步洗两次。水洗之后,减压浓缩有机层(150℃/10mm Hg/1 小时),得到 127.0g 树脂产物。 $T_1$  部分的平均酯化百分数按  $^1\text{H-NMR}$  测定为 96.5%。

### 实施例 1

本实施例涉及生产 2,4,4-三甲基-2-(2,4-二羟基苯基)-

7-羟基苯并二氢吡喃[芳基酯(a)]的方法,它是通式(3)的化合物,其中  $R_1, R_2$  和  $R_5$  是甲基,  $R_3$  和  $R_4$  是氢原子且  $Z$  是氢原子或酰基,  $p$  是氢原子,  $i$  是 0,  $n$  是 1。

在一个配有温度计、搅拌装置,冷凝器和滴液漏斗的 2.0 升四颈圆底烧瓶中放入 100.0g(1.00 OH mol eq.)合成例 4 得到的 2,4,4-三甲基-2-(2,4-二羟基苯基)-7-羟基苯并二氢吡喃、106.1g(1.05mol)三乙胺和 568.0g 甲基异丁酮,然后将温度升到 70℃,之后往混合物中滴加 107.1g(1.05mol)乙酐,历时 2 小时。所得混合物于 70℃保持 4 小时,然后水洗,之后除去形成的水层。减压蒸除溶剂(150℃/ <5mmHg),得到 139.6g 树脂产物。让树脂产物静置,在此过程中逐渐结晶出产物。按高效液体色谱法测定,酯化百分数为 100%(三酯形式 100%)[按差示扫描量热计(DSC)测定,熔点为 121℃]。

由以下分析数据证实,树脂产物是目的化合物:

分析值:

红外吸收光谱测定(KBr 片法)/2970, 1760(C=O), 1605, 1580, 1490, 1420, 1365, 1200, 1145, 1125, 1100, 1035, 1010, 990, 900 $\text{cm}^{-1}$ 。

质子核磁共振谱(溶剂:  $\text{CDCl}_3$ )/ $\delta$ (ppm) 0.79(s, 3H, 甲基), 1.30(s, 3H, 甲基), 1.64(s, 3H, 甲基), 2.13(d, 1H, 亚甲基), 2.24(s, 3H, 乙酰基), 2.29(s, 3H, 乙酰基), 2.35(s, 3H, 乙酰基), 2.53(d, 3H, 亚甲基), 6.62—7.46(m, 6H, 芳基)

实施例 2

本实施例涉及生产 2,4,4-三甲基-2-(2,4-二羟基苯基)-

7-羟基苯并二氢吡喃[芳基酯(b)]的方法,它是通式(3)表示的化合物,其中  $R_1, R_2$  和  $R_5$  是甲基,  $R_3$  和  $R_4$  是氢原子且  $Z$  是氢原子或苯甲酰基,  $p$  是氢原子,  $i$  是 0,  $n$  是 1。

在一个配有温度计、搅拌装置,冷凝器和滴液漏斗的 1.0 升四颈圆底烧瓶中放入 70.0g(0.70 OH mol eq.)合成例 4 得到的 2,4,4-三甲基-2-(2,4-二羟基苯基)-7-羟基苯并二氢吡喃(CAS No. 26505-28-2)、77.8g(0.77mol)三乙胺和 325.0g 甲基异丁酮,然后将温度升到 70℃,之后往混合物中滴加 108.2g(0.77mol)苯甲酰氯,历时 2 小时。所得混合物于 70℃保持 4 小时,然后水洗,之后除去形成的水层。之后,剩下的油层冷却到室温,此时析出晶体。让混合物静置过夜,过滤收集晶体,用纯水洗涤,再用冷却的甲醇洗涤,之后于 80℃减压干燥,得到 133.6g 白色晶体。按高效液体色谱法测定,酯化百分数为 100%(三酯形式 100%)。

由以下分析值证实,晶体是目的化合物。

#### 分析值

红外吸收光谱测定(KBr 片法)/2950,1740(C=O),1600,1490,1450,1420,1240,1150,1060,1020,700cm<sup>-1</sup>

质子核磁共振谱(溶剂:CDCl<sub>3</sub>)/ $\delta$ (ppm)0.93(s,3H,甲基),1.30(s,3H,甲基),1.74(s,3H,甲基),2.12(d,1H,亚甲基),2.63(d,1H,亚甲基),6.82—7.26(m,6H,芳基),7.48—7.66(m,10H,苯甲酰基的苯基),8.14—8.26(m,5H,苯甲酰基的苯基)

#### 实施例 3

本实施例涉及生产 4-[1',2',3',4',4'a,9'a-六氢-6'-羟基螺(环己烷-1,9'-占吨)-4'a-基]间苯二酚的乙酸酯[芳酯(c)]

的方法,它是由通式(3)表示的化合物,其中  $n$  是 1,各  $p$  是氢原子, $R_1$  和  $R_2$  是五亚甲基链,其与  $R_1$  和  $R_2$  所连的碳原子一起成环, $R_4$  和  $R_5$  是四亚甲基链,其与  $R_4$  和  $R_5$  所连的碳原子一起成 6—元环,一些  $Z$  是乙酰基,另一些是氢原子。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液漏斗的 1.0 升四颈底烧瓶中放入 60.0g(0.41 OHmol eq.)合成例 5 得到的 4—[1', 2', 3', 4', 4'a, 9'a—六氢—6'—羟基螺(环己烷—1,9'—咕吨)—4'a—基]间苯二酚(CAS No. 138446—23—8)、45.5g(0.45mol)三乙胺和 179.2g 甲基异丁酮,然后升温到 80℃之后往混合物中滴加 45.9g (0.45mol)乙酐,历时 1 小时。所得混合物于 70℃保持 4 小时,然后水洗,之后除去形成的水层。减压蒸除溶剂(750℃/ <5mmhg),得到 72.9g 树脂产物。按高效液体色谱法测定,酯化百分数为 79.2%(二酯形式 62.3,三酯形式 37.7%)

由以下分析值证实,树脂产物是目的化合物:

分析值:

红外吸收光谱测定(KBr 片法)/2930,1760(C=O),1610,1585, 1490,1420,1370,1210,1150,1125,1015,755 $\text{cm}^{-1}$

质子核磁共振(溶剂:  $\text{CDCl}_3$ )/ $\delta$  0.65—1.82 和 3.11—3.24(m, 19H, 环烷基), 2.13—2.41(m, 7.13H, 乙酰基), 5.99—7.32(m, 6H, 芳基), 8.52(s, 0.62H, 羟基)

#### 实施例 4

本实施例涉及生产合成例 5 中获得的多元酚的乙酸酯[芳酯(d)]的方法,该酯是本发明的芳酯化合物。

在一个配有温度计、搅拌装置、冷凝器和滴液漏斗的 2 升四颈圆

底烧瓶中放入 100.0g(0.528 OH mol)合成例 6 得到的多元酚、64.0g(0.632mol)三乙胺和 285.0g 甲基异丁酮,然后将温度升到 70℃,这后往混合物中滴加 64.4g(0.632mol)乙酐,历时 1 小时。升温到 90℃,所得混合物于 90℃保持 5 小时,以使反应进行,之后反应混合物用甲基异丁酮稀释,并用水洗涤。除去形成的水层并减压蒸除溶剂,得到 112g 金色树脂产物。由于由红外吸收光谱测定证实 OH 基吸收于  $3,100-3,600\text{cm}^{-1}$  消失且羧基吸收于  $1,760\text{cm}^{-1}$  出现,因此酯化百分数定为约 100%。

分析值:

红外吸收光谱测定(NaBr 片)/2970,1760(C=O),1620,1580,1490,1420,1370,1200,1150,1120,900,760 $\text{cm}^{-1}$

#### 实施例 5—16

双酚 A 的二环氧甘油醚(Sumi<sup>®</sup>epoxy ELA-128, Sumitomo Chemical Co., Ltd, 环氧当量:186g/eq)和合成例 1 和 2 获得的环氧树脂用作环氧树脂,并与实施例 1,2,3 和 4 得到的化合物和 2-乙基-4-甲基咪唑(固化加速剂)(Curesol 2E4MZ, Shikoku Kasei Kogyo Kabushiki Kaish 的商品名)以表 1 所示的量混合,所得混合物溶于溶剂中制备均匀的树脂漆。将树脂漆进行蒸馏以除去溶剂,由此得到的树脂混合物压塑,得到具有预定厚度的树脂固化板。

通过在 Resonant Coaxial Line Model 34A (Boonton Electronics 公司产)上固定两面镀有金的样品并利用 8573A Network Analyzer (HEWLETT — PACKARD COMPANY 产),通过 85046AS—参数试验组件(HEWLETT—RACKARD 公司产)测定响应频率和 6.02dB 降频测定树脂固化板于 1GHz 的介电常数和介

质损耗角正切。结果示于表 1。

表 1

实施例号	5	6	7	8	9	10
Sumi-epoxy ELA-128	56.7	48.3	49.9	44.5	63.8	55.7
合成例 1 的环氧树脂						
合成例 2 的环氧树脂						
Sumi-epoxy ESB-500	43.3				36.2	
芳基酯 (a)		51.7				44.3
芳基酯 (b)			50.1	55.5		
芳基酯 (c)						
芳基酯 (d)						
Tamanol 758						
二氰胺	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Curesol 2E4MZ	100	100	100	100	100	100
甲乙酮						
介电常数 (于 1 GHz)	3.01	2.97	2.95	2.88	2.76	2.72
介质损耗角正切 (于 1 GHz)	0.0138	0.0123	0.0132	0.0115	0.0113	0.0100



表 1 (续)

实施例号	11	12	13	14	15	16
Sumi-epoxy ELA-128	57.2	52.1	73.3	66.2	67.6	62.4
合成例 1 的环氧树脂						
合成例 2 的环氧树脂						
Sumi-epoxy ESB-500	42.8	47.9	26.7	33.8	32.4	37.6
芳基酯 (a)						
芳基酯 (b)						
芳基酯 (c)						
芳基酯 (d)						
Tamanol 758						
二氰胺	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Curesol 2E4MZ	100	100	100	100	100	100
甲乙酮						
介电常数 (于 1 GHz)	2.70	2.71	2.89	2.87	2.82	2.90
介质损耗角正切 (于 1 GHz)	0.0122	0.0115	0.0118	0.0104	0.0110	0.0102

## 实施例 17—22

双酚 A 的二环氧甘油醚(*Sumi—<sup>R</sup>epoxy ELA—128, Sumitomo Chemical Co., Ltd.* 的商品名, 环氧当量: 186g/eq) 和合成例 1 和 2 获得的环氧树脂用作环氧树脂, 并与合成例 8 和 10 的化合物以及 2—乙基—4—甲基咪唑(*Curesol 2E4MZ Shikoku Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha*) (固化加速剂) 以表 2 所示的量混合, 所得混合物溶于溶剂中以制备均匀的树脂漆。将树脂漆进行蒸馏以除去溶剂, 由此得到的树脂混合物压塑, 得到具有预定厚度的树脂固化板。

以实施例 5—16 的同样方式测定树脂固化板于 1GHz 的介电常数和介质损耗角正切。结果示于表 2。

表 2

实施例号	17	18	19	20	21	22
Sumi-®epoxy ELA-128	44.7	53.4	52.1	60.6		
合成例 1 的环氧树脂					62.9	70.7
合成例 2 的环氧树脂	55.3		47.9		37.1	
合成例 9 的产物		46.5		39.4		29.3
合成例 11 的产物						
Tamanol 758	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5
Curesol 2E4MZ	100	100	100	100	100	100
甲乙酮						
介电常数 (于 1 GHz)	2.97	3.06	2.82	2.87	2.82	2.88
介电损耗角正切 (于 1 GHz)	0.0131	0.0145	0.006	0.0091	0.0118	0.0126

#### 比较例 1—4

双酚 A 的二环氧甘油醚(Sumi-<sup>®</sup>epoxy ELA-128, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的产品)和由双酚 A 的二环氧甘油醚和四溴双酚 A 加聚反应得到的环氧端基的树脂((Sumi-<sup>®</sup>epoxy ESB-500, Sumitomo Chemical Co., Ltd 商品名)以表 3 所示的量用作环氧树脂; 苯酚酚醛清漆树脂(Tamanol 758, Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)或二氰胺以表 3 所示的量用作固化剂; 以及 2-乙基-4-甲基咪唑(Curesol 2E4MZ)以表 3 所示的量作为固化加速剂, 以便按照实施例 5—22 同样方式制备树脂固化板, 并以实施例 5—22 同样方式测定树脂固化板于 1GHz 的介电常数和介质损耗角正切。结果示于表 3。

表 3

比较例号	1	2	3	4
Sumi-®epoxy ELA-128	63.7	92.5	83.6	97.1
Sumi-®epoxy ESB-500	36.3		16.4	
Tamanol 758		7.5		2.9
二氰胺	0.1	0.2	0.2	0.2
Curesol 2E4MZ	100	100	100	100
甲乙酮				
介电常数 ( 于 1 G H z )	3.38	3.41	3.44	3.52
介质损耗角正切 ( 于 1 G H z )	0.0207	0.0255	0.0288	0.0279

### 实施例 23—31

双酚 A 的二环氧甘油醚(Sumi<sup>®</sup>epoxy ELA-128, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的产品, 环氧当量 186g/eq) 和合成例 1, 2 和 3 得到的环氧树脂用作环氧树脂并与实施例 1, 2, 3 和 4 得到的化合物、四溴双酚 A 的二环氧甘油醚(Sumi<sup>®</sup>epoxy ESB-400T, Sumitomo Chemical Co., Ltd., 环氧当量: 403g/eq) 和 2-乙基-4-甲基咪唑固化加速剂(Curesol 2E4MZ, Shikoku Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) 以表 4 所示的量混合, 所得混合物溶于溶剂以制备均匀的树脂漆。玻璃布(KS-1600 S962LP, KANEBO, LTD. 的商品名) 用所得树脂漆浸渍, 并在 150℃ 热空气干燥设备中处理 5—10 分钟得到半固化片。5 片这种半固化片一层放在另一层上, 并在所得组件上放置铜箔(TTAI—处理, 35μ 厚, Furukawa Circuit Foil Co., Ltd 产)。所得组件以 50kg/cm<sup>2</sup> 的压力, 于 170℃ 压塑 120 分钟, 得到厚 1mm 的覆铜层合体。

由使用热分析设备 DT-30(Shimadzu Corp 产) 获得的热膨胀曲线的弯曲点确定层合体的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。通过在 Resonance Coaxial Line Model 34A(Boonton Electronics 公司产) 上固定两面镀有金的样品并利用 8573A Network Analyzer(HEWLETT—PACKARD COMPANY 产), 通过 85046A—S—参数试验组件(HEWLETT—PACKARD 公司产) 测定响应频率和 6.02dB 降频来测定树脂固化板于 1GHz 的介电常数和介质损耗角正切。按照 JIS C-6481 测定层合体的铜箔剥离强度、沸水吸收性和耐焊接热性结果示于表 4。

根据 *UL94* 标准进行表 4 上的阻燃性试验,“*Burn*”意指样品  
燃烧。

表 4

实施例号		23	24	25	26	27
Sumi-epoxy ELA-128 合成例 1 的环氧树脂 合成例 2 的环氧树脂 合成例 3 的环氧树脂 Sumi-epoxy ESB-500 Sumi-epoxy ESB-400T Sumi-epoxy ESCN-220 芳基酯 (a) 芳基酯 (b) 芳基酯 (c) 芳基酯 (d) 二氰胺 Curesol 2E4MZ		57.1	64.0	55.9	71.9	56.9 19.7
		42.9	36.0	26.3	26.9	23.4
		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	玻璃化转变温度	126	134	132	130	122
	铜箔剥离强度	1.78	1.55	1.34	1.30	1.66
	沸水吸收性 (48 hrs)	0.20	0.15	0.21	0.22	0.43
	耐焊接热性 (正常状态)	10分钟或 以上	10分钟或 以上	10分钟或 以上	10分钟或 以上	10分钟或 以上
	介电常数 (于 1 GHz)	4.11	3.98	4.11	4.13	4.22
介质损耗角正切 (于 1 GHz)		0.0131	0.0112	0.0119	0.0123	0.0132
阻燃性		Burn	Burn	V-0	V-0	V-0



表 4 (续)

实施例号		28	29	30	31
Sumi-epoxy ELA-128 合成例 1 的环氧树脂 合成例 2 的环氧树脂 合成例 3 的环氧树脂 Sumi-epoxy ESB-500 Sumi-epoxy ESB-400T Sumi-epoxy ESCN-220 芳香胺 (a) 芳香胺 (b) 芳香胺 (c) 芳香胺 (d) 二胺 Curesol 2E4MZ		56.4	59.4	48.8	42.1 24.2
		9.7	8.0	13.8	
		34.0	32.6	37.4	33.7
		0.5	0.5	0.5	0.5
		138	139	155	151
玻璃化转变温度		°C			
铜箔剥离强度		kg/cm	1.43	1.58	1.88
沸水吸收性 (48 hrs)		wt. %	0.29	0.22	0.38
耐焊接热性 (正常状态)			10分钟或 以上	10分钟或 以上	10分钟或 以上
介电常数 (于 1 GHz)			4.22	4.18	4.23
介质损耗角正切 (于 1 GHz)			0.0129	0.0122	0.0131
阻燃性 (UL 94)			V-0	V-0	V-0

### 实施例 32—35

合成例 2 得到的环氧树脂和四溴双酚 A 的二环氧甘油醚(Sumi—<sup>®</sup>epoxy ESB—400T, Sumito Chemical Co., Ltd. 的商品名, 环氧当量: 398g/eq 的产品)(根据需要调节溴含量) 用作环氧树脂, 并与合成例 9, 10, 11 和 12 得到的化合物以及 2—乙基—4—甲基咪唑(固化加速剂)以表 5 所示的量混合, 将所得混合物溶于溶剂中制备均匀的树脂漆。使用所得树脂漆, 以实施例 23—31 同样方式获得覆铜层合体, 其厚 1mm。

以实施例 23—31 同样方式测定层合体的铜剥离强度、耐焊接热性、沸水吸收性、玻璃化转变温度( $T_g$ )以及于 1GHz 的介电常数和介质损耗角正切。表 5 示出了测定结果。

表 5

实施例号		32	33	34	35
合成例 2 的环氧树脂		49.6	47	66.5	69.9
Sumi-®epoxy ESB-500		13.4	14.8	4.1	2.3
Sumi-®epoxy ESB-400		37	38.2	29.4	27.8
Sumi-®epoxy ESCN-220		0.5	0.5	0.5	0.5
芳基酚 (a)					
芳基酚 (b)					
芳基酚 (c)					
芳基酚 (d)					
二氰基胺					
Curesol 2E4MZ					
玻璃化转变温度		°C	132	142	141
铜箔剥离强度		kg/cm	1.75	1.87	1.95
沸水吸收性 (48 hrs)		wt. %	0.22	0.25	0.29
耐焊接热性 (正常状态)		10 分钟或以上	10 分钟或以上	10 分钟或以上	10 分钟或以上
耐焊接热性 (沸腾后)		10 分钟或以上	10 分钟或以上	10 分钟或以上	10 分钟或以上
介电常数 (于 1 GHz)		3.95	3.99	4.07	4.11
介质损耗角正切 (于 1 GHz)		0.0121	0.0108	0.0125	0.0118

### 比较例 5

溴化环氧树脂(Sumi-<sup>®</sup>epoxy ESB-500T, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的商品名, 环氧当量: 427g/eq) 和甲酚酚醛清漆型环氧树脂(Sumi-<sup>®</sup>epoxy ESCN-200, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 的商品名, 环氧当量: 215g/eq) 用作环氧树脂, 并与二氰胺和 2-乙基-4-甲基咪唑以表 6 所示的量混合, 将所得混合物溶于甲乙酮和乙二醇单甲醚的混合溶剂以制备均匀的树脂漆。使用这种树脂漆, 以实施例 23-35 同样方式制备覆铜箔, 以这些实施例的同样方式测定层合体的物理性能。表 6 示出了测定结果。

表 6

		比较例 5
Sumi-®epoxy ESB-500		90
Sumi-®epoxy ESCN-220		10
二氰胺		2.49
Curesol 2E4MZ		0.1
玻璃化转变温度	°C	135
铜箔剥离强度	kg/cm	2.01
沸水吸收性 (48 hrs)	%	1.2
耐焊接热性 ( 正常状态 )		10 分钟或以上
耐焊接热性 ( 沸腾后 )		10 min or more
介电常数 ( 于 1 GHz )		4.55
介质损耗角正切 ( 于 1 GHz )		0.0205

本发明新型芳基酯化合物用作固化剂时提供了比传统材料更低介电常数和更低介质损耗角正切的固化产品。与传统材料相比,包括这种新型芳基酯化合物的环氧树脂组合物和由这种环氧树脂组合物得到的覆铜层合体,其介电常数和介质损耗角正切值很低,还具有优良的覆着性。因此,该覆铜层合体适用于高速操作、特别是在高频范围的多层印刷电路板。